

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ЭФФЕКТОВ АКТИВАЦИИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Э.А.Поляк, В.С.Матусевич

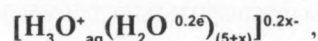
Свердловский научно-исследовательский институт химического машиностроения.
620010, г.Екатеринбург, И-10, ул.Грибоедова, 32

Рассмотрены возможности использования мембранных медь- и нитратселективных электродов для оценки эффективности магнитной и электрохимической активации водных систем в режиме химико-аналитического контроля. Показано, что аналитические отклики, характеризующие активизацию, могут быть получены при различных вариантах измерений.

Поляк Эдуард Александрович - старший научный сотрудник Свердловского научно-исследовательского института химического машиностроения, кандидат химических наук. Область научных интересов: аналитическая и физическая химия водных растворов, титриметрия, ионометрия, закономерности диссоциации, химическая очистка теплообменных поверхностей от отложений, структурные особенности жидкой воды и водно-солевых систем, геофизический мониторинг, метрологическое обеспечение химико-аналитического контроля. Автор более 90-ти публикаций и 10-ти изобретений.

Матусевич Виктория Сергеевна - старший инженер лаборатории аналитической и физической химии СвердловНИИХиммаш. Область научных интересов: ионометрия, химическая очистка теплообменных поверхностей от отложений, коррозия, электрохимическая и магнитная активация воды и водно-солевых систем, анализ сложных технологических растворов. Автор более 10-ти публикаций и 5-ти изобретений.

Химико-аналитический контроль параметров, изменение которых избирательно сопутствует эффектам магнитной и электрохимической активации водных систем, является наиболее убедительным способом подтверждения специфического характера взаимодействия молекул воды с магнитным или электрическим полями. В работах [1-4] было показано, что этот специфический характер взаимодействия может быть связан с образованием в ходе ступенчатой протолитической диссоциации иона гидроксония и молекул воды метастабильных ОН-радикалов, гидратированных электронов и олигомеров, отписываемых общей формулой:



где $x=0-7$. Изменение концентрации этих метастабильных соединений было предложено контролировать с помощью мембранных ионоселективных электродов [4]. Цель настоящего исследования составило дальнейшее рассмотрение возможностей и вариантов использования мембранных ионоселективных электродов при химико-аналитическом контроле эффектов магнитной и электрохимической активации водных систем, состоящее в обосновании алгоритмов обработки результатов потенциометрических измерений в этих случаях.

Экспериментальная часть.

При работе использовались реактивы и растворы, приборы и оборудование, стандартизованные применительно к потенциометрическому определению ионов меди по ГОСТ 26 449.5.85 [5, с. 84] и нитрат-ионов по ГОСТ 26449.2-85 [5, с.17].

Магнитную обработку водных систем осуществляли при помощи серийно выпускаемого устройства (ТУ 48-0531-295-84 «Трубка поливочная

с омагничиванием воды»), позволяющего обрабатывать поток воды, протекающий со скоростью 0,44 м/с магнитным полем напряженностью 94 кА/м или аналогичных ему. Устройство закрепляли вертикально в штативе и при помощи резиновой трубки соединяли с воронкой. Воду, подвергнутую магнитной обработке, собирали в химический стакан и обрабатывали повторно до 20 раз. Подобной обработке подвергались дистиллированная вода, применяемая для промывания электродов, и имитат каспийской морской воды, в котором эти электроды испытывались. Имитат каспийской морской воды содержал следующие ионы /6/, г/л:

$\text{Na}^+ - 3.15$	$\text{K}^+ - 0.10$
$\text{Mg}^{2+} - 0.75$	$\text{Ca}^{2+} - 0.36$
$\text{SO}_4^{2-} - 2.95$	$\text{HCO}_3^- - 0.10$
	$\text{Cl}^- - 5.76$

Для оценки эффективности магнитной обработки имитата Каспийской морской воды проводили сопоставление между собой градуировочных графиков, построенных для двух различных медьселективных электродов в диапазоне концентраций иона меди 10^{-4} – 10^{-6} М с одними и теми же стандартными растворами, в одно и то же время. В случае магнитной обработки дистиллированной воды использовали сопоставление между собой градуировочных графиков для одного электрода после промывания его дистиллированной водой подвергнутой и, соответственно, неподвергнутой магнитной обработке. Эффективность обработки в этом случае контролировали по стабилизации значений электродной функции (крутизна электродной характеристики [5]) и степени приближения их к теоретическому значению (28 ± 3) мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$ [5, с.84]. Промываемые медьселективные электроды предварительно длительное время (до суток) выдерживались в имитате каспийской морской воды и в значительной мере утрачивали свою работоспособность. При изучении влияния кратности магнитной обработки дистиллированной воды в устройствах для омагничивания на ЭДС гальванических цепей, включающих медь- и нитратселективные электроды, оказалось возможным применить подход, характерный для метода многократных добавок, применявшийся нами ранее [7,8] и стандартизованный применительно к анализу дистиллята опреснительных установок по ГОСТ 26 449.2-85 [5, с. 17].

Отбирали 100 мл дистиллированной воды, помещали в ячейку для измерений, погружали электродную пару: медьселективный электрод -хлорсеребряный полуэлемент или нитратселективный электрод -хлорсеребряный полуэлемент и измеряли ЭДС (E_0) при помощи лабораторного рН-метра. Те же 100 мл воды пропускали через укрепленную вертикально на штативе поливочную трубку, собирали в аналогичную ячейку, погружали ту же электродную пару и измеряли ЭДС (E_1). Пропускание раствора через трубку и измерение ЭДС повторяли n раз.

По найденным значениям ЭДС и соответствующим значениям n строили график зависимости ЭДС от n и вычисляли крутизну электродной характеристики медьселективного или нитратселективного электрода в отношении:

$$A = \frac{|E_2 - E_1|}{|\lg 2 - \lg 1|}; \quad A = \frac{|E_1 - E_n|}{|\lg 1 - \lg n|};$$

По найденным значениям ЭДС и значению крутизны электродной характеристики A вычисляли значение показательной функции по формуле $F_1 = 10^{\frac{|E_2 - E_1|}{A}}$ и строили график зависимости F от n . Электрохимическую обработку водносолевых систем осуществляли на серийно выпускаемой установке для униполярной активации водных систем типа «Эсперо-1» с катодом из нержавеющей стали и анодом из графита. Активацию проводили при напряжении 220 В и силе тока 0,6 А. Время активации варьировали от 1 до 10 минут. Для приготовления электролита 1 г хлорида или сульфата натрия растворяли в 2 л дистиллированной воды. Значение рН в процессе активации достигало 3,5–2,5 в анолите и 10,50–11,35 в католите. При обработке вышедших из строя медьселективных электродов электрохимически активированным раствором сульфата натрия их помещали в анолит и выдерживали в течение 10 минут при перемешивании. После обработки электродов рН анолита увеличивался с 2,5 до 3,5. После обработки в анолите электроды промывали дистиллированной водой и в течение 1–2 минут активировали в католите.

Для оценки эффективности активации использовали уже описанный выше метод сопоставления градуировочных графиков. При определении меди в электрохимически активированных и неактивированных растворах и при использовании этих растворов для восстановления работоспособности медьселективных электродов. Взаимодействие меди (II) с катодом в режиме потенциометрического титрования осуществляли по следующей методике. К 100 мл католита добавляли порциями 0,1–10 мл стандартного раствора сульфата меди с концентрацией меди 0.1 мг/мл, погружали электродную пару: индикаторный медьселективный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения, измеряли ЭДС цепи после добавления каждой новой порции стандартного раствора и строили график зависимости ЭДС от отрицательного логарифма концентрации ионов меди (II).

Обсуждение результатов

1. МАГНИТНАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДЫ.

Экспериментально установлено [9, 10], что магнитная активация воды сопровождается появлением в растворе небольших концентраций пероксида водорода и ОН-радикалов. Согласно современным представлениям [11] это связано с изменением,

под влиянием магнитного поля, характера превращений электрон-радикальной пары из синглетного (параллельные спины с возможной рекомбинацией) в триплетное (антипараллельные спины с невозможной рекомбинацией). Основанием для попыток использования мембранных ионоселективных электродов при химико-аналитическом контроле эффекта магнитной активации воды может служить хорошо известное из физиологии [12] изменение проницаемости клеточных мембран в водных растворах, подвергнутых магнитной обработке. В частном случае, относящемся к медьселективному электроду, основанием для попыток его использования при химико-аналитическом контроле эффекта магнитной активации воды может служить образование в хлорид-содержащих растворах пленки малорастворимого хлорида меди на поверхности халькогенидных мембран [13] со снижением или даже полной утратой электродной функции, которые мы наблюдали при эксплуатации электродов в Каспийской морской воде [14]. Очевидно, что отмеченное выше образо-

вание при магнитной активации воды пероксида водорода и ОН-радикалов, обладающих свойствами сильных окислителей, способных реагировать с хлоридом меди (I), должно находить отражение в значениях измеряемых ЭДС и электродной функции (крутизна электродной характеристики [5]).

На рис.1 показаны результаты построения градуировочных графиков ЭДС цепей (хлорсеребряный электрод - два различных медьселективных электрода) в одних и тех же пробах имитата Каспийской морской воды, необработанных, и соответственно, обработанных в постоянном магнитном поле. Можно видеть, что в случае, когда имитат Каспийской морской воды не подвергался магнитной обработке, градуировочные графики цепей с двумя различными медьселективными электродами явно не совпадают, хотя измерения проводились в одном и том же растворе практически в одно и то же время. Это свидетельствует о невозможности взаимной замены электродов без предварительной градуировки последних.

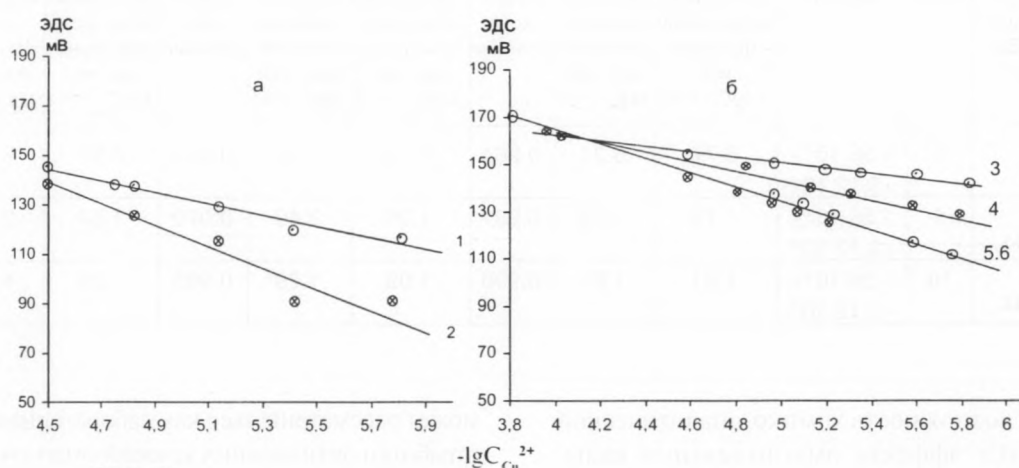


Рис. 1

а) зависимость ЭДС от концентрации иона меди в имитате Каспийской морской воды, не прошедшей предварительной магнитной обработки и полученной для двух медьселективных электродов: 1 - электрод № 1, 2- электрод № 2.

б) Зависимость ЭДС от концентрации иона меди в имитате Каспийской морской воды, прошедшей предварительную магнитную обработку в поливочной трубке и полученной для двух медьселективных электродов:

- 3 - электрод №1 (пятикратное пропускание через поливочную трубку);
- 4 - электрод № 2 (пятикратное пропускание через поливочную трубку);
- 5 - электрод № 1 (десятикратное пропускание через поливочную трубку);
- 6- электрод № 2 (десятикратное пропускание через поливочную трубку).

Магнитная обработка Каспийской морской воды пятикратным пропусканием ее через поливочную трубку приводит к заметному сближению между собой значений ЭДС цепей с двумя различными медьселективными электродами, а при увеличении кратности обработки до 10 графики практически

совпадают.

Расчеты по методу наименьших квадратов для линейной регрессии [15]* позволяют провести количественное сопоставление показателей точности определения электродных функций (крутизна электродной характеристики [5]), медьселективных элек-

*Выполнены С.С.Абакумовой.

тродов. Исходные данные и результаты расчетов показаны в табл. 1. Как видно из этой таблицы, влияние магнитной обработки может быть проанализировано не только по результатам, полученным для каждой из гальванических цепей отдельно, но и по общему массиву результатов, полученному в двух гальванических цепях совместно. В последнем случае все без исключения значения показателей точности закономерно улучшаются, а коэффициенты корреляции закономерно изменяются в сторону приближения к 1 при переходе от растворов, не подвергнутых магнитной обработке, к растворам, подвергнутым пяти- и десятикратному пропусканию через поливочную трубку. При этом среднее квадратическое отклонение и стандартная ошибка элект-

родной функции соответственно уменьшаются от значений $\pm 8,46$ и $\pm 5,91$, находящихся за пределами допуска, равного $\pm 3 \text{ мВ} / \Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ по ГОСТ 26449,5-85/5, с.34, до значений $\pm 2,05$ и $\pm 1,34$ (пятикратное пропускание) и 1,89 и 1,20 (десятикратное пропускание), укладывающихся в указанные пределы. Следует отметить, что наряду с химико-аналитическим аспектом закономерного изменения показателей точности, налицо возможность перспективного применения омагничивания воды, связанная с повышением стабильности показаний медьселективных электродов, работающих в режиме непрерывных измерений в хлоридсодержащих растворах и решением проблемы взаимозаменяемости электродов.

Таблица 1

Влияние омагничивания проб имитата Каспийской морской воды на сходимость градуировочных характеристик ЭДС цепей: хлорсеребряный электрод - два различных медьселективных электрода.

Условия магнитной обработки			Концентрация иона меди, моль/л	Цепь с 1 электродом			Цепь со II электродом			Обе цепи (в общем массиве)		
индукция магнитного поля, мТ	скорость пропускания пробы, м/с	Кратность		стандартная ошибка электродной функции мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	среднее квадратическое отклонение, мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	коэффициент корреляции	стандартная ошибка электродной функции мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	среднее квадратическое отклонение, мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	коэффициент корреляции	стандартная ошибка электродной функции мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	среднее квадратическое отклонение, мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$	коэффициент корреляции
0	0	0	$1.56 \cdot 10^{-6} \div 3.12 \cdot 10^{-5}$	6.77	6.31	0.964	3.16	2.78	0.981	5.91	8.46	0.910
100	0.44	5	$1.56 \cdot 10^{-6} \div 3.12 \cdot 10^{-5}$	1.79	1.79	0.991	1.26	2.49	0.979	1.34	2.49	0.957
100	0.44	10	$1.56 \cdot 10^{-6} \div 3.12 \cdot 10^{-5}$	1.61	1.61	0.996	1.09	1.79	0.995	1.20	1.82	0.990

Другая возможность химико-аналитической характеристики эффекта омагничивания воды, связанная с применением медьселективных электродов, состоит в восстановлении их работоспособности посредством промывания омагниченным дистиллятом. На рис. 2 показаны графики зависимости ЭДС от $-\lg C_{\text{Cu}^{2+}}$, полученные для электродов, промытых обычной дистиллированной водой и соответственно десятикратно пропущенной через поливочную трубку. В случае обычной дистиллированной воды электродную функцию в диапазоне концентрации иона меди $1.6 \cdot 10^{-6} \div 1.6 \cdot 10^{-5}$ моль/л восстановить не удастся. В случае дистиллята, прошедшего магнитную обработку, функция возрастает до своего теоретического значения (28 ± 3) мВ/ $\Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ в том же диапазоне концентраций иона меди. Это может служить примером не только восстановления работоспособности медьселективного электрода, но и качественной химико-аналитической индикации эффективности магнитной обработки воды. В перспективе медьселективный электрод с мембраной, покрытой пленкой однохлористой меди,

может рассматриваться как лабораторная модель для отработки оптимальных условий омагничивания водных систем.

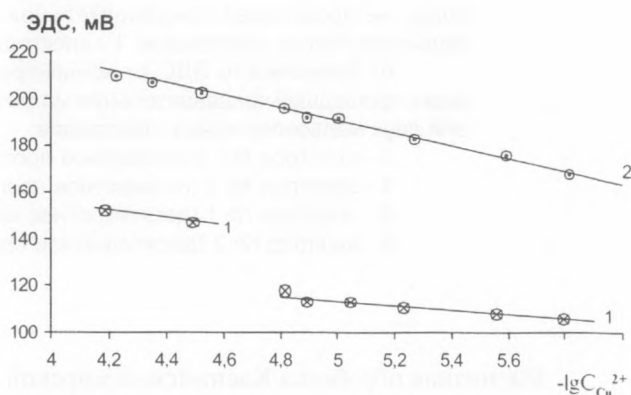


Рис.2. Влияние предварительной магнитной обработки дистиллированной воды, используемой для промывания медьселективного электрода, на восстановление его электродной функции:

- 1 - без магнитной обработки;
- 2 - после обработки десятикратным пропусканием дистиллята через поливочную трубку.

Рассмотренные возможности использования медьселективного электрода при химико-аналитическом контроле эффекта магнитной активации воды показывают, что эффект обнаруживает себя в области низких концентраций иона меди. Представляют интерес проявления эффекта вне зависимости от отклика электрода на присутствие ионов меди в воде. Нами обнаружена зависимость ЭДС цепи – медьселективный электрод – хлорсеребряный полуэлемент, погруженных в ячейку с дистиллированной водой, от кратности ее магнитной обработки (n) в поливочной трубке. Зависимость носит экспоненциальный характер. Соответственно зависимость ЭДС от логарифма « n » линейна. Примеры графиков этих зависимостей показаны на рис. 3.

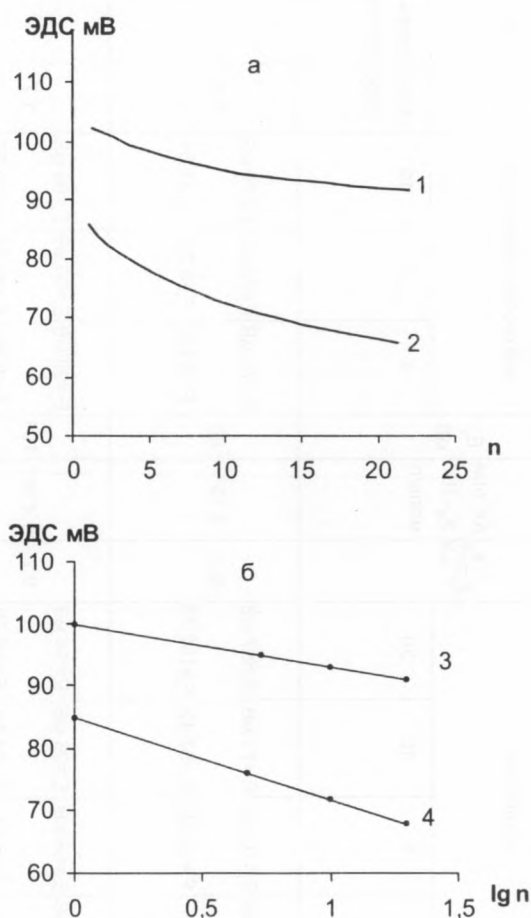
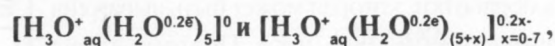


Рис. 3. Влияние кратности (n) омагничивания порции дистиллированной воды, помещаемой в ячейку гальванической цепи с медь-селективным электродом на ее ЭДС:

- а) зависимость ЭДС от n ;
1-омагничивание с одной поливочной трубкой;
2-омагничивание с двумя поливочными трубками.
- б) зависимость ЭДС от $\lg n$;
3-омагничивание с одной поливочной трубкой;
4-омагничивание с двумя поливочными трубками.

Откровенно нернстовский характер этих зависимостей указывает на то, что в процессе маг-

нитной обработки происходят некие концентрационные изменения. В соответствии со схемами диссоциативных превращений соединений [1-4]



наиболее вероятным является изменение концентрации ОН-радикалов. Это находит свое подтверждение в ИК спектрах водных систем, подвергнутых магнитной обработке [16]. Экстремумы на кривых светопоглощения соответствуют областям, характерным для ОН-радикалов [17]. Можно допустить, что небольшая концентрация ОН-радикалов присутствует в нейтральной жидкой воде независимо от каких бы там ни было внешних воздействий. Согласно [10, 11] магнитная обработка ион-радикальных систем должна увеличивать концентрацию ОН-радикалов. Обозначив эту концентрацию через X_0 , а ее приращение за счет однократной обработки воды в соответствующей поливочной трубке через X , эффективность магнитной обработки можно количественно охарактеризовать отношением X/X_0 . Обратимся теперь к рассмотренной выше нернстовской зависимости ЭДС от кратности пропускания воды через поливочную трубку с омагничиванием и применим к ней подход, характерный для метода добавок. При таком подходе рассматривается зависимость $F = 10 \frac{|E_0 - E_i|}{A_i}$ от C_i .

Если кратность пропускания воды через поливочную трубку обозначить через n , то изменение концентрации ОН-радикалов в обрабатываемой воде в общем виде дается выражением $\Delta X \cdot n$.

По найденным значениям показательной функции F и соответствующим им значениям кратности обработки (i, n) строят график зависимости $F = f(n)$, рис.4, и находят длину отрезка l .

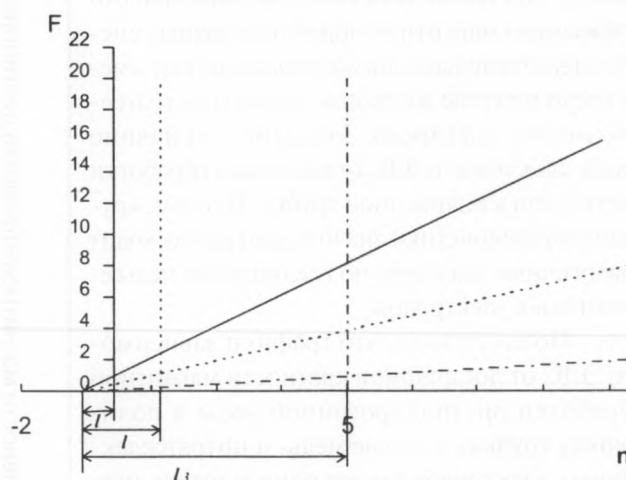


Рис. 4. Графическая интерпретация эффективности магнитной обработки дистиллированной воды.

Если бы по оси абсцисс откладывались значения $1 \cdot \Delta X$; $2 \Delta X$; ... $i \Delta X$; ... $n \Delta X$, то длина отрезка l соответствовала бы значению концентрации ОН-радика-

лов X_0 , которая условно может быть принята равной 10^{-7} – 10^{-8} моль/л. Однако в действительности по оси абсцисс откладывается кратность обработки, которая может быть выражена значениями $\frac{\Delta X n}{\Delta X}$, $\frac{\Delta X i}{\Delta X}$ и т.д. Поэтому длина отрезка соответствует значению $\frac{X_0}{\Delta X}$. Таким образом, эффективность магнитной обработки при единичном пропускании воды через поливочную трубку может быть количественно охарактеризована значением $\frac{1}{I} = \frac{\Delta X}{X_0}$. Причем, этот безразмерный показатель является непосредственно измеряемым.

В табл. 2 приведены исходные данные и результаты определения величины I для примеров, в которых предшествующие обработки могут рассматриваться как факторы, изменяющие X_0 на заведомо известные значения $i\Delta X$. Соответственно полученные таким образом значения $\frac{X_0+i\Delta X}{\Delta X}$ могут быть сопоставлены со значениями, полученными графически. Уровень совпадения этих значений может рассматриваться в качестве критерия достоверности полученных результатов. Учитывая сложность системы, подвижность концентраций ОН-радикалов и пероксида водорода и очевидную зависимость их от внешних условий, полученное совпадение указанных относительных значений следует признать удовлетворительным.

Очевидно, что мембрана медьселективного электрода обладает лучшей проницаемостью в отношении незаряженных ОН-радикалов по сравнению с соответствующими ионами. Соответственно можно было ожидать, что и другие мембранные ионоселективные электроды окажутся чувствительными к эффектам магнитной обработки водных систем. Действительно, аналогичная картина имеет место в случае жидкопленочного нитратселективного электрода. Здесь (рис. 5) налицо явная зависимость ЭДС от кратности обработки дистиллята в поливочной трубке. Причем, крутизна характеристики значительно превосходит аналогичные значения, полученные для медьселективных электродов.

Показательно, что графики зависимости ЭДС от логарифмов кратности магнитной обработки дистиллированной воды в поливочных трубках в случае медь- и нитратселективных электродов имеют один и тот же знак тангенса угла наклона к оси абсцисс. Этим они отличаются от обычных градуировочных графиков для определения медь- и нитрат-ионов. Объяснение подобному отличию следует искать в отсутствии заряда на компонентах, продуцируемых в жидкой дистиллированной воде при

Таблица 2

Оценка эффективности магнитной обработки дистиллированной воды в поливочных трубках с использованием электродной пары медьселективный электрод – хлор серебрый полуэлемент

Условия опытов	Значение коэффициентов				Значения E_1 и F_1 при кратности обработки				$I = \frac{X_0}{\Delta X}$		$I_0 = \frac{X_0}{\Delta X}$		Значения E_1 и F_1 при кратности обработки		$I_2 = \frac{X_0}{\Delta X}$		Значения E_1 и F_1 при кратности обработки		$I_3 = \frac{X_0}{\Delta X}$	
	E_0 , мВ	A , мВ	B , мВ	r (корреляции)	$I = \frac{X_0}{\Delta X}$	X_0 , моль/л	E_0 , мВ	Значения E_1 и F_1 при кратности обработки	$I_1 = \frac{X_0}{\Delta X}$	E_0 , мВ	Значения E_1 и F_1 при кратности обработки	$I_2 = \frac{X_0}{\Delta X}$	E_0 , мВ	Значения E_1 и F_1 при кратности обработки	$I_2 = \frac{X_0}{\Delta X}$	E_0 , мВ	Значения E_1 и F_1 при кратности обработки	$I_3 = \frac{X_0}{\Delta X}$	E_0 , мВ	Значения E_1 и F_1 при кратности обработки
	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg n}$	$\frac{\Delta A}{\Delta \lg n}$	$\frac{\Delta B}{\Delta \lg n}$																	
Две последовательно вертикально закрепленные поливочные трубки	98	-14,94	86,45	0,996	0,2	$5 \cdot 10^{-7}$	86	$E_1=86$ мВ $F_1=1,15$	1,2	76	$E_1=76$ мВ $F_1=5,06$	1	76	$E_1=73$ мВ $F_1=1,63$	5	73	$E_1=67$ мВ $F_1=4,31$	10	67	$E_1=67$ мВ $F_1=2,65$
Одна вертикально закрепленная поливочная трубка	105	-7,742	0,998	-0,998	0,7	$1,4 \cdot 10^{-7}$	104	$E_1=104$ мВ $F_1=1,34$	1,7	98	$E_1=98$ мВ $F_1=5,96$	1	98	$E_1=96$ мВ $F_1=1,81$	5,7	96	$E_1=94$ мВ $F_1=3,29$	11	94	$E_1=94$ мВ $F_1=1,81$

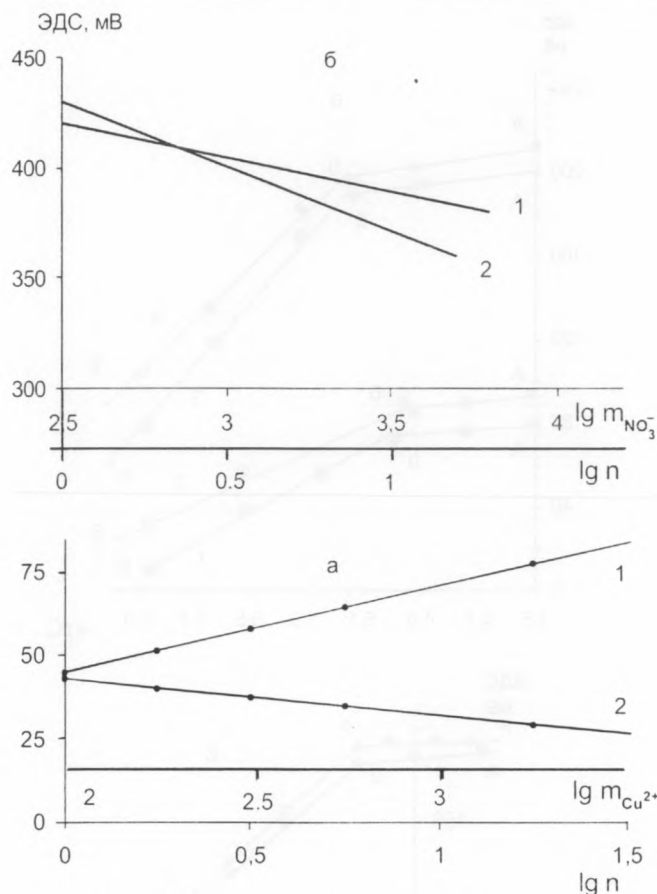


Рис. 5. Сравнение мембранных эффектов на (а) медь- и (б) нитрат-селективных электродах соответственно при изменении концентрации ионов и кратности магнитной обработки дистиллята:

- 1 - концентрация ионов;
- 2 - кратность магнитной обработки.

ее прохождении через постоянное магнитное поле поливочной трубки. Тем самым еще раз подтверждается, что этими компонентами являются ОН-радикалы.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДЫ

В работах [10,18,19] было показано, что униполярная активация водно-солевых систем в диафрагменном электролизере приводит к приобретению катодом восстановительных свойств, а анодом - окислительных. Причем, эти свойства проявляются в химических реакциях, протекающих с аномально высокими скоростями. Это явление не находит себе объяснения в схемах, вытекающих из классической модели «фарадеевского» электролиза. В работе [19] с использованием ПМР-спектроскопии для растворов хлорида и сульфата натрия, приготовленных на тяжелой воде, установлены времена релаксации метастабильных структур в катодите и анолите. Для катодита эти времена значительно больше, чем для анолита. В работе [2] сделана попытка связать эти различия с поведением олигомера $[H_3O^+_{aq}(H_2O^{0.25})_5]^0$ в анодной и катодной областях, соответственно, и показано, что восстанови-

тельные свойства катодита могут быть связаны с присутствием в нем свободных гидратированных электронов, а окислительные свойства анолита - с присутствием в нем свободных ОН-радикалов и пероксида водорода. Естественно ожидать, что при оценке эффективности электрохимической активации водных систем ионоселективные электроды окажутся столь же полезными, как и в случае магнитной активации. Действительно, состав анолита дает основания полагать, что здесь пригодны без какого-либо изъятия описанные выше методы химико-аналитического контроля для омагниченных водных систем. Несколько иначе обстоит дело с анализом катодита.

На рис. 6 показаны градуировочные графики ЭДС цепей с медьселективным электродом после его эксплуатации в хлоридсодержащем растворе после промывания дистиллированной водой (1), после промывания его в анолите (2), после промывания в анолите с последующей активацией в катодите (3). Нетрудно убедиться, что обработка мембраны медьселективного электрода водносолевыми растворами, активированными с использованием диафрагменного электролизера способствует восстановлению электродной функции.

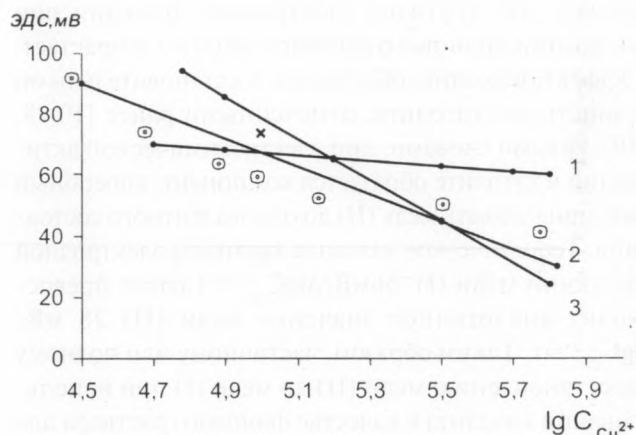


Рис. 6. Градуировочные графики ЭДС цепи с медьселективным электродом, утратившим электродную функцию после эксплуатации в хлоридсодержащем растворе.

- 1) Промывание дистиллированной водой;
- 2) Промывание дистиллированной водой; десятиминутная выдержка в анолите;
- 3) Промывание дистиллированной водой; десятиминутная выдержка в анолите; 2-3 - минутная выдержка в катодите.

С другой стороны, поведение медьселективных электродов в катодите характеризуется рядом особенностей, представляющих интерес с точки зрения возможности их использования при потенциометрическом определении меди и контроле процессов, связанных с получением катодита. На рис.7 показаны градуировочные графики ЭДС цепи медьселектив-

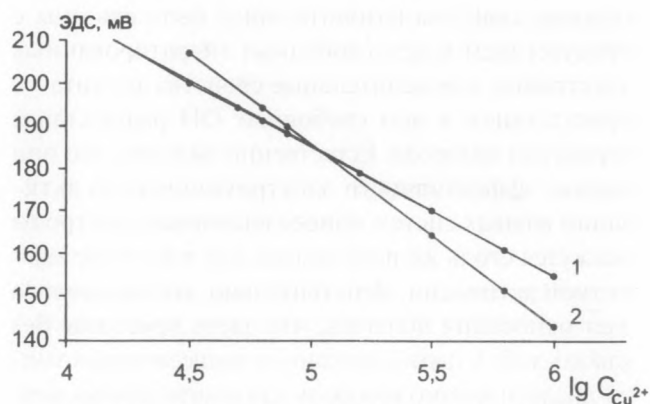


Рис. 7. Влияние предварительной обработки фонового раствора натрия сернокислого (1 г/л) в катодной камере диафрагменного электролизера на наклон градуировочных графиков ЭДС цепей с медьселективным электродом.

- 1) Без обработки;
- 2) С двухминутной обработкой.

ный-хлорсеребряный электроды. Исходные данные для построения этих графиков получены в идентичных условиях. Единственное различие состояло в том, что в случае графика 2 фоновый раствор сульфата натрия подвергался кратковременной активации в катодной камере диафрагменного электролизера, а в случае графика 1 - не подвергался. Нетрудно убедиться, что крутизна электродной функции при активации фонового раствора заметно возрастает. Эффект, вероятно, обусловлен восстановительными свойствами католита, отмеченными ранее [10, 18, 19]. Иными словами, при электрохимической активации в католите образуется компонент, способный восстанавливать медь (II) до одновалентного состояния. Теоретическое значение крутизны электродной функции меди (I) $\sim 56 \text{ мВ} / \Delta \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ вдвое превосходит аналогичное значение меди (II) $28 \text{ мВ} / \lg C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$. Таким образом, частичному или полному восстановлению меди (II) до меди (I) при использовании католита в качестве фонового раствора для построения градуировочного графика должно соответствовать закономерное возрастание электродной функции, что находит свое отражение в графиках, показанных на рис. 7.

Отмеченные изменения электродной функции медьселективного электрода дают возможность применить для определения концентрации гидратированных электронов в католите новый метод титрования по изменению крутизны электродной характеристики медьселективного электрода. Полученные графики (рис. 8а) имеют точку излома, разделяющую их на две части: ОА и ОВ. Значения тангенса угла наклона отрезков ОВ к оси абсцисс соответствуют значениям электродной функции медьселективных электродов в растворах сульфата натрия, содержащего наряду с ионами меди (II) и ионы меди (I), образовавшиеся в результате восстановления первых гидратированными электронами. Значения тангенса

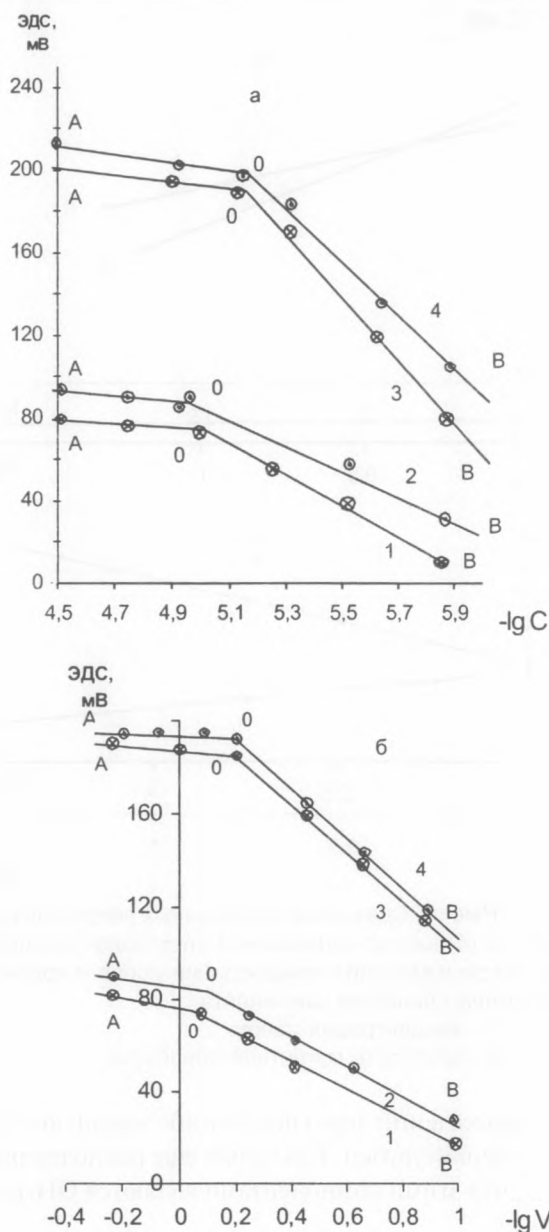


Рис. 8. Кривые титрования католита стандартным раствором сульфата меди (II)

- а) зависимость $E = f(-\lg C_{\text{Cu}^{2+}})$
- б) зависимость $E = f(-\lg V)$ - объем стандартного раствора.

Католит получен при двухминутном (1,2) и одноминутном (3,4) электролизе.

угла наклона отрезков ОА к оси абсцисс соответствуют значениям электродной функции медьселективных электродов в растворах сульфата натрия, содержащих исключительно ионы меди (II). Таким образом, различие в значениях тангенса угла наклона отрезков ОА и ОВ (и наличие точки излома графиков) указывает на присутствие в исследуемом растворе гидратированных электронов. Аналогичный излом был получен на графиках зависимости ЭДС от отрицательного логарифма объема стандартного раствора, который по существу выполняет роль титрованного раствора. Графики при этом представляют собой кривые титрования, а абсцисса точки излома

на них характеризует логарифм объема титрованного раствора, соответствующего точке эквивалентности (рис.8 б).

Нами рассмотрены примеры титрования католита, полученного в результате двух- и одномоментной обработки раствора сульфата натрия, содержащего 2г Na_2SO_4 в 1,5 л дистиллированной воды, в установке ЭСПЕРО-1. В случае двухминутной обработки излому на кривых титрования соответствуют объемы 0,79 мл (для первого электрода) и 0,85 мл (для второго электрода); среднее значение составило 0,82 мл. Если концентрация стандартного раствора сульфата меди (II) - 0,1 мг/мл, что соответствует 100 мг/л, или $1,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то концентрация гидратированных электронов в растворе ($C_{эл}$) определяется из соотношения $C_{эл} \cdot 100 \text{ мл} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,82 \text{ мл}$. Откуда $C_{эл} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В случае одномоментной обработки излому на кривых титрования соответствуют объемы 0,56 мл (для первого электрода) и 0,63 мл (для второго электрода). Среднее значение составило 0,6 мл. Аналогично концентрация гидратированных электронов определяется из соотношения $C_{эл} \cdot 100 \text{ мл} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 0,6 \text{ мл}$. Откуда $C_{эл} = 9,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Следует отметить, что раствор меди (II) ранее уже применяли в качестве реагента-

акцептора гидратированных электронов [20]. Описанные нами варианты методик существенно расширяют возможности использования раствора меди (II) в этом качестве.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены возможности использования медь- и нитратселективных электродов при экспериментальном исследовании эффектов магнитной и электрохимической активации водных систем. Показано, что применительно к омагниченной воде и аналиту, эти возможности, с одной стороны, связаны с устранением пленки хлорида меди (I) на поверхности мембраны медь селективного электрода, с другой, - с рассмотрением зависимости ЭДС гальванических цепей с нитрат- и медьселективными электродами от кратности магнитной обработки исследуемого раствора в режиме метода многократных добавок; применительно к католилу возможности химико-аналитического контроля электрохимической активации водносолевых систем связаны с восстановлением ионов меди (II) и использованием медьселективного электрода в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляк Э.А. О структурных формах воды, не учитываемых в кинетике коррозионных процессов. // Защита металлов. 1990. т.26. №3. с. 382-393.
2. Поляк Э.А. О реальности влияния гелио-геофизических и химических факторов на структурные особенности жидкой воды. // Биофизика. 1991. т.36. вып.4. с.365-368.
3. Поляк Э.А. К динамике заряженных частиц в воде // Ж. физич.химии. 1994. т.68. № 5. с. 955-957.
4. Поляк Э.А., Матусевич В. С. Физико-химические, химико-аналитические и экологические аспекты магнитной и электрохимической активации воды и водносолевых систем. // Сборник тезисов докладов на XV менделеевском съезде по общей и прикладной химии - Минск: Наука и техника. 1993. т.3. с. 70.
5. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа при опреснении соленых вод. ГОСТ 26449.2-85 ГОСТ 26449.5-8. Изда-тельство стандартов. 1986. с. 84, 11,12,17.
6. Дыхно А.Ю. Использование морской воды на тепловых электростанциях.-М: Энергия, 1974, с. 9.
7. А. с.1083772 СССР. Способ определения свободной углекислоты методом добавок реагента /Э.А. Поляк, В.С. Матусевич, В.В. Моша. № 3488015 Заявлено 06.09.82.//БИ.1985. № 3. с.211.
8. Информационный листок ВИМИ № 88-0837. Метод многократных добавок при потенциометрическом определении концентрации компонентов в растворе/Э.А.Поляк, В.С.Матусевич.
9. Patrovsky V. Hydroden peroxide in magnetically treated water // Molecular Phisic. 1976. V 31. № 4. P. 1051-1053.
10. Клосс А.И. Электро-радикальная диссоциация и механизм активации воды// Докл.АН СССР - 1988-т. 303. № 6. с.1403-1407.
11. Сагдеев Р.З, Салихов К.М., Молин Ю.М. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах //Усп.химии. 1977. т.46. в. 4. с . 69-601.
12. Андропова Т.Н., Деряпа Н.Р., Соломатин А.П., Гелиометеотропные реакции здорового и больного человека.-Л: Медицина. 1982. с. 68.
13. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов под.ред. О.М.Петрухина /М.: Мир. с. 65-67.
14. А.с.1453148 СССР. Способ управления процессом очистки теплообменных поверхностей от щелочной накипи /Э. А. Поляк, В.С.Матусевич, В.А.Козлов, А.С.Дербышев, А.П.Егоров, Н.В. Стоякин, Е.А.Зазимко, Р.Н.Мусихин.//БИ 1987. № 3. с. 149.
15. Математическое обеспечение ЕС ЭВМ. Пакет научных подпрограмм на Фортране. Руководство для программиста. Вып. 4.9. Ин-т математики АН БССР. Минск. 1974.
16. Li De-Xin, Lin Qi-Fen, Guo Shu-Jiao, Li Gui-Dong. Studies of some properties of magnetically treated water.// Proceeding of 2-nd International symposium of Physic of Magnetic Material 2-J July, 1992. Beiynd China Academic Publisher 1992. v 2. P. 809-812.
17. Пикаев А.К., Ершов Б.Г. Первичные продукты радиолиза воды и их реакционная способность // Усп. химии. 1867. т. 36. 8. с. 1427-1459.
18. Кирпичников П.А., Ликумович А.Г., Шапиро А.Е., Горбатюк В.Л., Добренков Г.А., Араджанян С.И. О природе электрохимической активации сред. Структурные изменения водных растворов// Докл. АН СССР. 1990. т.310. № 1. с. 126-129.
19. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У., Добренков Г.А. Ликумович А.Г., Фридман В.С., Агаджанян С.И. О природе электрохимической активации сред. Докл. АН СССР. 1986 т. 286. № 3. с. 663-667.
20. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М: Атомиздат. 1973. с.38, 39.